

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 44 34 640 C 1

⑮ Int. Cl. 6:
C 07 F 17/00
// C07F 7/08, 7/00,
C08F 10/00, 4/64,
4/642, 4/76

⑯ Aktenzeichen: P 44 34 640.9-44
⑯ Anmeldetag: 28. 9. 94
⑯ Offenlegungstag: —
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 1. 2. 96

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:
Aulbach, Michael, Dr., 65719 Hofheim, DE; Küber,
Frank, Dr., 61440 Oberursel, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

- ⑯ Verfahren zur Herstellung verbrückter Metallocene
⑯ In situ-Verfahren zur Herstellung eines verbrückten Metallocens, bei dem mindestens ein unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadien und/oder Cyclopentadienyl, mindestens eine Base, mindestens ein Verbrückungsreagenz und mindestens eine Metallkomponente miteinander umgesetzt werden, und wobei auf eine Isolierung von Zwischenprodukten vollständig verzichtet werden kann.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verbrückten, d. h. stereorigiden Metallocenen, die als Katalysatorkomponenten für die Olefinpolymerisation verwendet werden können

5 Verbrückte Metallocene werden insbesondere zusammen mit Aluminoxan als hochaktive Katalysatorkomponente bei der Olefinpolymerisation eingesetzt (EP 129 368). Dabei finden insbesondere Silicium- und Germanium-verbrückte Metallocene Verwendung (EP 344 887, EP 336 127, EP 336 128, EP 485 823). Die Synthese dieser Metallocene erfolgt entsprechend der Literatur in einer zweistufigen Synthese (Organomet. 1994, 13, 954–963; ibid, 964–970). Dabei wird in der ersten Stufe durch Umsetzung von zwei Äquivalenten eines unsubstituierten oder substituierten Cyclopentadiens mit einem Verbrückungsreagenz, wie z. B. Dialkyldichlorsilan, Dialkyldichlorgermanium oder 1,2-Dibromethan das verbrückte Ligandsystem aufgebaut. Dieses wird isoliert und in der folgenden zweiten Stufe nach Deprotonierung mit starken Basen mit Metallverbindungen, wie z. B. TiCl₄, ZrCl₄, Zr(NMe₂)₄ zu einem verbrückten Metallocen umgesetzt. Nachteil dieser zweistufigen Synthese ist, daß zur Isolierung des verbrückten Ligandsystems die Reaktionsmischung aufgearbeitet und anschließend das verbrückte Ligandsystem durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden muß, was einen zusätzlichen 10 Arbeits- und Kostenaufwand bedeutet.

Es bestand nun die Aufgabe, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von verbrückten Metallocenen zu entwickeln, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet.

Überraschend wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch ein technisch einfach zu handhabendes in situ-Verfahren gelöst wird, bei dem ein unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadien in situ zu einem verbrückten Metallocen umgesetzt wird.

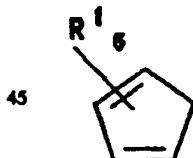
20 Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein in situ-Verfahren zur Herstellung eines verbrückten Metallocens, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadien, gegebenenfalls ein Cyclopentadienyl-Anion, mindestens eine Base, mindestens ein Verbrückungsreagenz und mindestens 25 eine Metallkomponente miteinander umgesetzt werden.

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren nacheinander

- a) ein unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadien A mit einer Base deprotoniert und mit einem Verbrückungsreagenz umgesetzt,
- 30 b) gegebenenfalls ein zweites, unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl B, welches ein von A verschiedenen Substitutionsmuster aufweist, zugegeben, und
- c) erneut eine Base und dann eine Metallkomponente zugegeben.

Zur Herstellung von verbrückten Metallocenen mit gleichen Cyclopentadienyliganden besteht eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß ein unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadien mit einer Base deprotoniert und mit einem Verbrückungsreagenz zu einem verbrückten Ligandsystem umgesetzt wird, welches anschließend ohne Isolierung des verbrückten Ligandsystems erneut mit einer 35 Base deprotoniert und mit einer Metallkomponente zu einem verbrückten Metallocen umgesetzt wird.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte unsubstituierte oder substituierte Cyclopentadien (z. B. 40 A) bzw. unsubstituierte oder substituierte Cyclopentadienyl (z. B. B) weist bevorzugt die Formel I auf

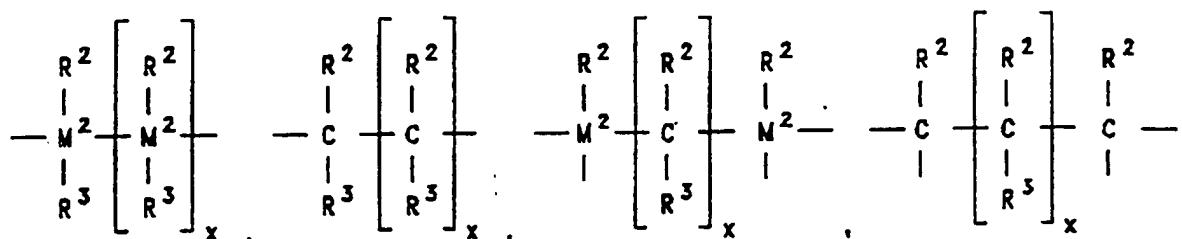


50 I

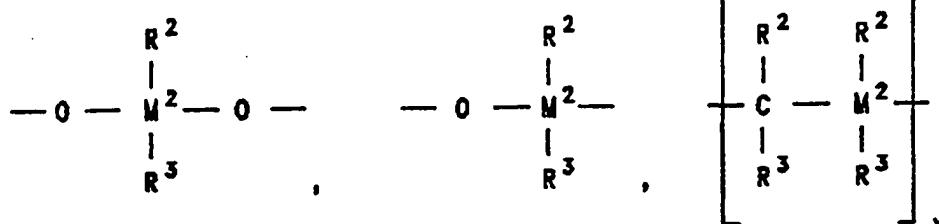
worin die Reste

R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine C₁–C₃₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁–C₂₅-Alkylgruppe welche linear, verzweigt, cyclisch oder substituiert cyclisch sein kann, eine 55 C₁–C₁₅-Alkylalkenyl-, C₆–C₂₄-Aryl- oder C₇–C₃₀-Arylalkylgruppe, oder eine C₁–C₁₂-Alkoxygruppe ist, wobei zwei oder mehr benachbarte Reste ein C₄–C₂₄-Ringsystem bilden können, welches seinerseits substituiert sein kann, oder eine R'³Si-Gruppe bedeutet, worin R' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁–C₂₀-Alkyl-, eine C₁–C₁₀-Fluoralkyl-, eine C₁–C₁₀-Alkoxy-, eine C₆–C₁₄-Aryl-, eine C₆–C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆–C₁₀-Aryloxy-, eine C₂–C₁₀-Alkenyl-, eine C₇–C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇–C₄₀-Alkylaryl-, oder eine C₈–C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten, und mindestens zwei Reste R¹ ein Wasserstoffatom sind.

60 Als Verbrückungsreagenz werden bevorzugt Verbindungen der Formel ZY_n eingesetzt, worin Z



10



20

—BR², —AIR², —Ge—, —O—, —S—, —SO₂, —NR², —CO, —PR² oder —P(O)R² ist, worin R² und R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁—C₂₀-Alkyl-, eine C₁—C₁₀-Fluoralkyl-, eine C₁—C₁₀-Alkoxy-, eine C₆—C₁₄-Aryl-, eine C₆—C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆—C₁₀-Aryloxy-, eine C₂—C₁₀-Alkenyl-, eine C₇—C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇—C₄₀-Alkylaryl-, oder eine C₆—C₄₀-Arylalkenygruppe bedeuten, oder zwei oder mehr Reste R² und R³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden,

25

M² gleich oder verschiedenen Silizium, Germanium oder Zinn ist, und x eine Zahl von Null bis 18 ist, Y eine Abgangsgruppe wie ein Halogenatom oder ein Tosylat ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet.

30

Als Basen werden insbesondere Alkylolithium-Verbindungen eingesetzt, wie z. B. Methylolithium und Butyllithium, es können aber auch reine Metalle, wie z. B. Lithium und Natrium verwendet werden. Prinzipiell können alle Basen verwendet werden, die im Stande sind, die C—H-aciden Cyclopentadien wie substituiertes oder unsubstituiertes Cyclopentadien, substituiertes oder unsubstituiertes Inden oder substituiertes oder unsubstituiertes Fluoren zu deprotonieren.

35

Als Metallkomponente wird in dem erfundungsgemäßen Verfahren bevorzugt eine Verbindung der Formel MX_p eingesetzt, worin

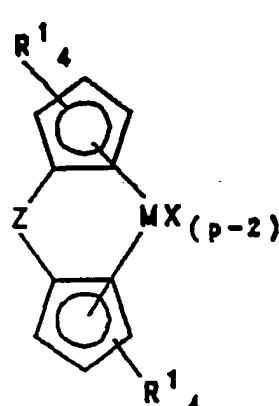
M ein Metall der Gruppe IIIb, IVb, Vb, VIb ist,

X ein Halogenatom oder eine NR''₂-Gruppe ist, wobei R'' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁—C₂₀-Alkyl-, eine C₁—C₁₀-Fluoralkyl-, eine C₁—C₁₀-Alkoxy-, eine C₆—C₁₄-Aryl-, eine C₆—C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆—C₁₀-Aryloxy-, eine C₂—C₁₀-Alkenyl-, eine C₇—C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇—C₄₀-Alkylaryl-, oder eine C₆—C₄₀-Arylalkenygruppe bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist.

40

Bevorzugt werden in dem erfundungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel II hergestellt

45



55

worin

R¹ gleich oder verschieden ein Wasserstoff, Halogen, eine C₁—C₃₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie C₁—C₂₅-Alkyl, z. B. C₄—C₁₂- Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁—C₁₂-Alkyl als Substituent tragen kann, C₁—C₁₅-Alkylalkenyl, C₆—C₂₄-Aryl, C₇—C₃₀-Arylalkyl, C₁—C₁₂-Alkoxy oder zwei oder mehr benachbarte Reste gemeinsam ein

65

II

worin R' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁—C₂₀-Alkyl-, eine C₁—C₁₀-Fluoralkyl-, eine C₁—C₁₀-Alkoxy-, eine C₆—C₁₄-Aryl-, eine C₆—C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆—C₁₀-Aryloxy-, eine C₂—C₁₀-Alkenyl-, eine C₇—C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇—C₄₀-Alkylaryl-, oder eine C₆—C₄₀-Arylalkenygruppe bedeuten, und R¹ mit Z verbunden sein kann,

5 Z SiR²R³ ist oder eine Einheit Si—(CR²R³)_x—Si bedeutet, die zwei Metallocenfragmente miteinander verknüpft, wobei x bevorzugt 0, 2 oder 6 ist,

Y ein Halogenatom bedeutet, und n gleich 2 ist,

M Titan, Zirkonium, Hafnium ist, X ein Chloratom ist, p gleich 4 ist.

Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel II hergestellt, worin R¹ gleich oder verschieden 10 ein Wasserstoff, Halogen, C₁ bis C₁₂-Alkoxy, lineares oder verzweigtes C₁—C₁₅-Alkyl, C₄—C₁₂-Cycloalkyl, das seinerseits C₁—C₁₂ Alkyl als Substituenten tragen kann, C₁—C₁₅-Alkylalkenyl, C₆—C₂₄-Aryl- oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste ein C₄—C₂₄-Ringsystem bilden können, welches seinerseits substituiert sein kann, eine R'₃Si-Gruppe bedeutet, worin R' eine C₁—C₁₀-Alkygruppe ist, und R¹ mit Z zyklisch verbunden sein kann, Z eine Si(CH₃)₂-Gruppe bedeutet, Y ein Chloratom bedeutet, n gleich 2 ist,

15 M Zirkonium ist, X ein Chloratom ist, p gleich 4 ist.

Beispiele für nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhältliche Verbindungen sind:

Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)ZrCl₂;

DimethylsilanediylbisindenylZrCl₂;

Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)ZrCl₂;

20 Dimethylsilanediyl(2-methyl-4,5-benzoindeny)(2-methyl-indenyl)ZrCl₂;

Dimethylsilanediyl(2-methyl-4,5-benzoindeny)(2-methyl-4-phenylindenyl)ZrCl₂;

Dimethylsilanediyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)ZrCl₂;

Dimethylsilanediyl(2-methyl-4-phenyl-indenyl)ZrCl₂;

Dimethylsilanediyl(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)ZrCl₂;

25 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)ZrCl₂;

Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)ZrCl₂;

Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-naphthyl-indenyl)ZrCl₂;

Phenylimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)ZrCl₂;

PhenylimethylsilanediylbisindenylZrCl₂;

30 Phenylimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benz oindenyl)ZrCl₂;

Phenylimethylsilanediyl(2-methyl-4,5-benzoindeny)(2-methyl-indenyl)ZrCl₂;

Phenylimethylsilanediyl(2-methyl-4,5-benzoindeny)(2-methyl-4-phenylindenyl)ZrCl₂;

Phenylimethylsilanediyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)ZrCl₂;

Phenyl methylsilanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)ZrCl₂;

35 Phenylmethylsilanediylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)ZrCl₂;

Phenylmethylsilanediylbis(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)ZrCl₂;

Diphenylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)ZrCl₂;

Ethylenbi s(2-methyl-indenyl)ZrCl₂;

EthylenbisindenylZrCl₂;

40 Ethylenbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)ZrCl₂;

Ethylen(2-methyl-4,5-benzoindeny)(2-methyl-indenyl)ZrCl₂;

Ethylen(2-methyl-4,5-benzoindeny)(2-methyl-4-phenylindenyl)ZrCl₂;

Ethylen(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)ZrCl₂;

Ethylenbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)ZrCl₂;

45 Ethylenbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)ZrCl₂;

Ethylenbis(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)ZrCl₂;

Dimethylsilanediylbis(2,3,5-trimethylcyclopentadieny)ZrCl₂;

1,6-[Bi s[methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)ZrCl₂]]hexan;

1,6-[Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)ZrCl₂]]hexan;

50 1,6-[Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)ZrCl₂]]hexan,

1,6-[Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-be nzoindeny)ZrCl₂]]hexan,

1,6-[Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)ZrCl₂]]hexan;

1,2-[Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)ZrCl₂]]ethan,

1,2-[Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)ZrCl₂]]ethan;

55 1,2-[Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)ZrCl₂]]ethan,

1,2-[Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindeny)ZrCl₂]]ethan,

1,2-[Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)ZrCl₂]]ethan.

In den erfundungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt aprotische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Diethylether und Tetrahydrofuran verwendet. Besonders bevorzugt wird eine Mischung aus einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel (wie Toluol) und einem polaren Ether (wie Tetrahydrofuran) eingesetzt. Die Reaktion wird in einem Temperaturbereich von -70 bis 100°C, bevorzugt von -40 bis + 50°C durchgeführt. Die Reaktion kann in einem Druckbereich von 1 bis 500 bar, bevorzugt bei Atmosphärendruck, durchgeführt werden.

Um Verbindungen der Formel II herzustellen, in denen die beiden Cyclopentadienylliganden gleiche Substitutionsmuster aufweisen, wird — bevorzugt nacheinander — ein Äquivalent eines Cyclopentadienderivats mit 0,9 bis 1,2 Äquivalenten einer Base, 0,4 bis 0,6 Äquivalenten eines Verbrückungsreagens, 0,9 bis 1,2 Äquivalenten einer Base und 0,3 bis 0,7 Äquivalenten einer Metallverbindung umgesetzt.

... Verbindungen der Formel II herzustellen, in denen die beiden Cyclopentadienylliganden voneinander

verschiedene Substitutionsmuster aufweisen, werden bevorzugt 0,5 Äquivalente eines Cyclopentadienderivats A mit 0,4–0,6 Äquivalenten einer Base und anschließend mit 0,9–1,2 Äquivalenten eines Verbrückungsreagens umgesetzt. Zu dieser Mischung werden – vorzugsweise nacheinander – 0,5 Äquivalente eines Cyclopentadienyl-Anions, welches ein vom Cyclopentadienderivat A verschiedenes Substitutionsmuster aufweist, 0,9–12 Äquivalente einer Base und 0,3–0,7 Äquivalente einer Metallverbindung zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß auf eine Isolierung von Zwischenprodukten vollständig verzichtet werden kann, bei guter Reaktionsausbeute.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung:

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung organometallischer Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff, Argon).

5

10

3,50 g (19,4 mmol) 2-Methyl-4,5-benzoinden werden in 500 ml Toluol/25 ml THF vorgelegt und mit 7,46 ml (20 mmol) Butyllithium (2,68 molar in Toluol) bei Raumtemperatur versetzt. Nach einer Stunde Nachröhren werden 1,25 g (9,7 mmol) Dimethyldichlorsilan und anschließend bei Raumtemperatur erneut 7,46 ml (20 mmol) Butyllithium zugegeben. Bei –40°C werden portionsweise 2,2 g (9,4 mmol) Zirkoniumtetrachlorid zugefügt. Man läßt die Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert ab und extrahiert die meso-Form mit 50 ml Methylenchlorid. Der Rückstand wird weiterhin mit Methylenchlorid extrahiert, das Filtrat eingeengt und zur Kristallisation bei –30°C gelagert. Man erhält 1,75 g rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)zirkoniumdichlorid.

15

Gesamtausbeute: 31% rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)zirkoniumdichlorid (bezogen auf eingesetztes 2-Methyl-4,5-benzoinden).

20

25

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

a) 4,68 g (26 mmol) 2-Methyl-4,5-benzoinden werden in 50 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 10,3 ml einer 2,5 molaren Butyllithium-Lösung in Hexan (26 mmol) versetzt. Die Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1,57 g (13 mmol) Dimethyldichlorsilan in 10 ml THF gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung 5 Stunden refluxiert und anschließend auf 100 ml Eiswasser gegossen. Die Mischung wird mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Chromatographie über Kieselgel (Hexan/Ethylacetat 20 : 1) erhält man 2,38 g (44%) Dimethylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)silan.

30

b) Zu einer Lösung von 1,7 g (4 mmol) Dimethylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)silan in 20 ml THF werden bei Raumtemperatur 4,0 ml (10 mmol) einer 2,5 molaren Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben. Die Mischung wird 2 Stunden refluxiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgeschäumt, abfiltriert und getrocknet. Das getrocknete Dilithiosalz wird anschließend bei –78°C zu einer Suspension von 0,93 g (4 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 25 ml Methylenchlorid gegeben. Man läßt die Mischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert die gelbe Suspension ab und extrahiert die meso-Form mit Toluol. Der Rückstand wird mit 40 ml Methylenchlorid extrahiert, das Filtrat eingeengt und zur Kristallisation bei –30°C gelagert. Man erhält 0,97 g (42%) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)zirkoniumdichlorid.

35

Gesamtausbeute: 18,5% rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindeny)zirkoniumdichlorid (bezogen auf eingesetztes 2-Methyl-4,5-benzoinden).

40

45

Patentansprüche

1. In situ-Verfahren zur Herstellung eines verbrückten Metallocens, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadien und/oder Cyclopentadienyl, mindestens eine Base, mindestens ein Verbrückungsreagenz und mindestens eine Metallkomponente miteinander umgesetzt werden.

50

2. In situ-Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nacheinander

55

a) ein unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadien A mit einer Base deprotoniert und mit einem Verbrückungsreagenz umgesetzt,

b) gegebenenfalls ein zweites unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadienyl B, welches ein von A verschiedenes Substitutionsmuster aufweist, zugegeben, und

c) erneut eine Base und dann eine Metallkomponente zugegeben.

3. In situ-Verfahren zur Herstellung von verbrückten Metallocenen mit gleichen Cyclopentadienylliganden dadurch gekennzeichnet, daß ein unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentadien mit einer Base deprotoniert und mit einem Verbrückungsreagenz zu einem verbrückten Ligandsystem umgesetzt wird, welches anschließend ohne Isolierung des verbrückten Ligandsystems erneut mit einer Base deprotoniert und mit einer Metallkomponente zu einem verbrückten Metallocen umgesetzt wird.

60

65

66

- Leerseite -